

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. 6
H01B 1/24(11) 공개번호 특1999-0064113
(43) 공개일자 1999년07월26일

(21) 출원번호 10-1998-0702594
 (22) 출원일자 1998년04월08일
 번역문제출일자 1998년04월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP1996/03052 (87) 국제공개번호 WO 1997/15935
 (86) 국제출원출원일자 1996년10월22일 (87) 국제공개일자 1997년05월01일
 (81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈,
 국내특허 : 아일랜드, 오스트레일리아, 캐나다, 대한민국, 멕시코,

(30) 우선권주장 7-2743131995년10월23일일본(JP)
 (71) 출원인 미츠비시 마테리얼 가부시기가이샤 아끼모토 유미
 일본국 도쿄토 치요타쿠 오테마치 1-5-1
 하이페리온 커탈리시스 인터내셔널 인코포레이티드
 미국 매사추세츠 02138 캄브리지 스미스 플레이스 38
 (72) 발명자 시부타 다이스케
 일본국 사이타마켄 오미야시 기타부쿠로쵸 1쵸메 297반치 미츠비시 머티리얼 가부시
 키가이샤 소고켄큐쇼나이
 (74) 대리인 권석흠
 이영필
 이상용

심사청구 : 없음

(54) 투명 도전막 및 투명 도전막 형성용 코팅 조성물

요약

본 발명은 표면 저항값이 $10^2 - 10^{10} \Omega/\square$ 이고 전체 광 투과도가 70% 이상이며 헤이즈값이 20% 이하인 투명 도전막을 제공하며, 이 투명 도전막은 0.01 - 1 중량%의 중공성 탄소 미세섬유 및 1 - 40 중량%의 평균 일차 입자경이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하인 투명 도전성 금속산화물 분말 (안티몬-도핑형 산화주석 등)이 분산되어 있는 유기 또는 무기 투명 매트릭스를 포함하고 있는데, 이 매트릭스로는 열가소성, 열경화성, 또는 자외선 경화성 유기 폴리머 또는 무기 유리막을 형성할 수 있는 금속산화물 졸 또는 가수분해성 또는 열분해성 유기 금속화합물 등도 가능하다.

명세서

기술분야

본 발명은 투명 도전막과, 이를 형성하기 위해 사용되는 코팅 조성물, 및 이로부터 만들어진 대전방지막에 관한 것이다. 투명 도전막은, LC나 EL 디스플레이 장치같은 표시장치의 기판, 투명 전극, 및 전자 기기의 전자파 차단용으로 사용될 수 있다. 투명도전막은 또한 투명성을 유지하면서도 대전 특성을 지닌 다양한 투명구조체 제공하는데 유용하다. 이러한 투명 구조체의 예로는, TV등의 음극관, 방진성 내장재 및 외장재나 쇼윈도우용으로 이용되는 유리 또는 투명 플라스틱패널, 사진 재료용 필름 또는 광학 기록 장치 또는 자기 기록 장치와 같은 기록 매체, 및 반도체 소자와 전자 부품 포장재 등이 있다.

배경기술

종래에는 다음의 (1)또는 (2)의 방법으로 전기 절연기판상에 투명 도전막을 형성하였다.

- (1) 기판상에 안티몬-주석 혼합 산화물 또는 주석-인듐 혼합 산화물 등과 같은 금속 산화물 형태의 투명 도전막을 형성하기 위한 PVD(스퍼터링 및 이온 도금 포함) 또는 CVD등의 건식법;
- (2) 안티몬-주석 혼합 산화물 또는 주석-인듐 혼합 산화물등 중 하나 및 결합제로 이루어진 도전성 코팅 조성물을 이용하는 습식법.

(1)의 건식법으로 생산된 막은 투명성과 도전성은 양호하나, 진공시스템 같은 복잡한 장치를 요하고 생산성이 나쁘다. 건식법의 또 다른 문제점은 이 방법을 사진 재료용 필름이나 쇼윈도우 같은 연속된 또는 대형의 기판에 적용하기 어렵다는 것이다.

한편 (2)의 습식법은, 건식법에 비해 상대적으로 장치가 간단하고 생산성이 높고 또한 연속적이거나 대형의 기판에 적용하기 쉽다는 점에서 유리하다.

습식법에 사용되는 도전성 분말은, 초기 평균 입자 직경이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 매우 미세한 분말로서, 생성되는 막의 투명성을 저해하지 않는다. 그러나 이러한 미세 분말은 입자간 결합력이 강해 코팅 조성물내에서 재응집되는 경향이 있어 코팅 조성물의 안정성을 떨어뜨리는 원인이 된다.

더우기, 도전성이란 분말 입자들간의 직접적인 접촉에서 기인하는 바, 막이 적절한 도전성을 갖기 위해서는 도전성 분말이 50중량%이상의 높은 비율로 건조막 중에 존재해야 한다. 따라서 습식법에 의한 도전막의 제조 비용이 상승하고 필름의 물성 (기계적 및 열적 특성)이 저하되는 단점이 있다.

탄소 섬유, 특히 흑연화된 탄소 섬유는 도전성이 좋아 이를 도전성 재료로 사용하려는 시도가 있었다. 특히, 기상성장법(vapor-phase growth) (열분해)에 의해 제조된 탄소 섬유와 임의적으로 열처리에 의해 흑연화된 탄소 섬유는, 도전성이 높고 외경이 $0.1 - 10 \mu\text{m}$ 인 견고한 가는 중공섬유로 주목되고있다.

최근들어, 종래의 기상성장법으로 제조된 섬유보다 훨씬 더 가는 탄소 섬유가 개발되었다. (일본 특허 공고 공보 3-64606 호와 3-77288호; 일본 특허 공개 공보 1-131251호, 3-174018호, 및 5-125619호; 미국 특허 4,663,230호, 5,165,909호 및 5,171,560호) 이렇게 매우 가느다란 탄소 섬유(이하 "탄소 미세섬유"라 칭함)는 중공형 코어를 가지고 있으며 외경이 수 nm-수십 nm인 중공성 섬유이다. 직경이 nm 단위라서 탄소 미세섬유를 나노튜브 또는 탄소 피브릴이라 하기도 한다. 이러한 섬유를 강화재로 하여 복합체를 제조하거나 또는 이러한 섬유의 도전성을 이용해 대전 방지제, 전극, 전자파 차단재 등에 사용하는 방법이 제안되어 왔다.

미국 특허 5,098,771호에는 상기 중공성 탄소 미세섬유를 함유한 도전성코팅 및 잉크에 대해 기재 되어 있다. 이 미국 특허에 개시되어 있는 코팅에서는, 코팅 에 도전성을 부여하기 위해 중공성 미세섬유를 결합제 수지에 대해 1-4중량% 사용하고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 전술한 습식법 (2)의 결점을 갖지 않는 투명 도전막 및 이를 형성하는데 사용되는 코팅 조성물을 제공하는 데 있다.

더 상세하게는, 본 발명의 목적은 도전성 재료의 함량이 감소된 투명 도전막 및 이러한 막을 형성하는데 사용되는 코팅 조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 투명성은 그대로 유지하면서도 도전성 재료로서 탄소 섬유를 함유하는 도전막 및 이러한 도전막을 형성하는데 사용되는 코팅 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은, 신규의 투명 대전 방지층을 제공하는 데 있다.

탄소섬유를 도전성 재료로 함유하는 도전성 재료는 탄소 섬유의 색으로 인해 흑색화 되는 것을 피할 수 없어 도전성 재료의 외관이 좋지 않게 된다. 그러므로 탄소 섬유가 눈에 띄지 않도록 하기 위해 전도체 전체를 검게 만드는 어떤 수단이 필요했다. 습식법(2)와 관련해 앞서 언급한바와 같이, 이런 이유 때문에 투명 도전막에 있어서, 막의 투명성을 손상시키지 않기 위해 일반적으로 초기 평균 입자 직경이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하인 도전성 미세 분말을 도전성 재료로 사용한다. 따라서 지금까지 투명 도전막을 형성하는데 흑색의 탄소 섬유를 사용하는 것은 불가능하다고 여겨졌었다.

본 발명자들은 도전성 재료로서 상기 중공 탄소 미세섬유의 성질을 조사하였다. 그 결과, 막중 함유되는 미세섬유의 함량이 소량으로 감소된다 해도 막에 도전성을 부여할 수 있고, 만일 함량이 1 중량% 이하로 감소하면, 물론 벌크상태의 중공성 탄소 미세섬유 그 자체는 탄소 섬유가 가지는 흑색 특성이 있겠지만, 막은 투명해지고 게다가 도전성을 갖게 된다.

본 발명의 일측면은, 중공성 탄소 미세섬유 0.01 - 1 중량%와 초기 평균 입자경이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하인 투명 도전성 금속산화물

1 - 40 중량%가 분산되어 있는 유기 또는 무기 투명 매트릭스를 포함하는 투명 도전막에 관한 것이다.

본 발명의 다른 측면은, 상기 조성물의 고형물 총량에 대하여 0.01 - 1 중량%의 농도를 갖는 유기 또는 무기 투명막 형성용 결합제, 상기 조성물의 고형물 총량에 대하여 1 - 40 중량%의 탄소 중공 미세섬유, 및 초기 평균 입자 직경이 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 투명 도전성 금속산화물 분말을 포함하는 투명막 형성용 코팅 조성물(즉, 도전성 투명 코팅 조성물)에 관한 것이다.

본 발명에서 "투명"이라는 것은 상기 막의 전체 광 투과성이 적어도 70% 이상이고 헤이즈값(haze value)이 20% 이하인 것을 의미한다.

도전성 섬유로 사용되는 중공성 탄소 미세섬유는 100 nm ($0.1\mu\text{m}$) 이하의 직경을 갖는 중공성 탄소 섬유로 기상성장법에 의해 얻어진다. 중공성 탄소 미세섬유와 탄소 피브릴은, 미국 특허 4,666,230호와 일본 특허 공고 공보 3-64606호 및 3-77288호에 기재되어 있는 섬유가 바람직하다. 이 미세섬유들은 외경(섬유 직경)이 대략 $3.5 - 70\text{ nm}$ 인 중공 섬유로, 어스펙트비(aspect ratio)가 5 이상이고 C축이 섬유축에 대해 실질적으로 수직인 결정 구조를 갖는 흑연으로 이루어져 있다. 본 발명에 사용되는 중공성 탄소 미세섬유 재료로서 특히 바람직한 것은 미국의 하이퍼리온 카탈리시스 인터내셔널사(Hyperion Catalysis International, Inc.)로부터 구입할 수 있는 그래파이트 피브릴™이다. 이 섬유는 외경이 $10 - 20\text{ nm}$, 내경이 5 nm 이하, 길이가 100 내지 약 $20,000\text{ nm}$ ($0.1 - 20\mu\text{m}$)인 중공성 흑연 미세섬유이다. 중공성 탄소 미세섬유는 부피 저항치(모든 부피저항은 100 kg/cm^2 의 압력에서 측정됨)가 $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 이하이고 특히 $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ 인 것이 바람직하다.

본 발명의 중공성 탄소 미세섬유는 투명 도전막 총 중량에 대해 0.01 - 1 중량%로 제공된다. 중공성 탄소 미세섬유가 0.01 중량% 미만이면 막의 도전성이 불충분하고, 1중량%를 초과하면 막이 검게되고 투명성을 상실한다. 중공성 탄소 미세섬유의 양은 0.05 - 0.75 중량%가 바람직하고 0.1-0.5중량% 인 것이 특히 더 바람직하다.

1 중량% 이하 정도로 소량의 탄소 미세섬유가 막에 도전성을 부여할 수 있는 이유는, 상기한 바와 같이, 이 미세섬유의 직경이 극도로 작고 또 중공이기 때문이다. 전기 전도란 도전성 재료간 접촉점을 통해 일어난다. 직경이 작으면 작을수록, 도전성 섬유의 부피 비중이 낮으면 낮을수록(중공성은 부피 비중을 낮추는데 기여한다.) 단위 중량당 섬유간 접촉점이 더 많이 존재한다. 다시 말해, 더 소량의 도전성 섬유로 도전성을 부여할 수가 있는 것이다. 기상성장법으로 제조되고 섬유 외경이 $0.1\mu\text{m}$ 이상인 종래의 지방 탄소 섬유의 경우에는 1 중량% 미만의 탄소 섬유로는 막에 도전성을 줄 수 없다. 그러나, 본 발명에서의 탄소 섬유는 외경이 $0.1\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 70 nm 이하 정도로 직경이 극도로 작고, 부피 비중이 낮은 중공섬유라서, 단위 중량당 섬유간 접촉점이 증가해 1 중량% 이하를 사용해도 도전성을 얻을 수 있다.

본 발명의 중공성 탄소 미세섬유는 가시광의 최단 파장보다도 더 작은 외경을 갖는다. 따라서 가시광이 섬유에 흡수되지 않고 통과되므로 만일 1 중량% 정도나 또는 그 이하량의 미세섬유가 분산된다면, 탄소 섬유를 배합한다 해도 막투명성에 대해 악영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

본 발명의 투명 도전막은 매트릭스내에 중공성 탄소 미세섬유외에도 투명 도전성 금속산화물 분말을 더 포함한다. 상기한 대로, 중공성 탄소 미세섬유는 도전성을 높이는 효과가 있다. 따라서, 비록 투명 도전성 금속산화물 분말이 전혀 함유되지 않더라도 어느 정도 도전성을 갖는 투명 도전막을 얻을 수는 있다. 그러나 본 발명에서는 도전성을 더 높이기위해 1 - 40 중량%의 투명 도전성 금속산화물을 막내에 함유된다. 그 결과, 막의 투명성은 감소되지 않고 도전성은 더욱 증가된다. 투명 도전성 금속산화물 분말은 부피 저항값이 10

$7\ \Omega\cdot\text{cm}$ 이하이고 평균 일차 입자 직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 도전성 분말의 부피 저항값은 10

$5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에 사용된 도전성 금속산화물의 예로는 산화주석, 산화인듐, 산화아연, 산화티탄, 산화텅스텐, 산화몰리브덴, 산화바나듐, 및 이 산화물들의 혼합물이 있다. 이 도전성 금속산화물의 도전성은, 산소 결합을 야기하는 다른 원소를 첨가함으로써 증가시킬 수 있다. 따라서 필요시 다른 원소를 첨가할 수 있다. 이러한 목적으로 쓰이는 첨가제로서 특히 유용한 것으로는 예컨대, 산화아연에 대해 알루미늄과 인듐, 산화주석에 대해 안티몬과 니오브와 할로겐, 산화티탄에 대해 니오브와 탄탈륨이 있다.

바람직한 금속산화물의 예로는 산화주석, 안티몬-주석 혼합산화물, 주석-인듐 혼합산화물, 산화아연, 알루미늄-도핑형 산화아연, 산화티탄, 산화텅스텐, 산화몰리브덴, 및 산화바나듐이 있다. 가시광 산란을 감소시키고 투명성 저하를 방지하기 위한 분말의 평균 일차 입자 직경은 $0.5\mu\text{m}$ 이하, 바람직하기로는 $0.2\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하기로는 $0.1\mu\text{m}$ 이하이다.

이러한 투명 도전성 금속산화물 분말은 단독으로 사용되는 경우에도 막에 투명성과 도전성을 부여할 수 있다. 그러나 단독으로 사용되는 경우에는 도전성 부여를 위해서는 그 사용량이 50 중량%를 초과하므로 막의 투명성과 강도가 저하되는 것을 피할 수가 없다. 중공성 탄소 미세섬유와 함께 투명 도전성 금속산화물을 사용함으로써, 즉 1 - 40 중량%의 금속산화물을 사용해 도전성을 증가시킬 수 있고 막의 투명성과 품질도 향상시킬 수 있다. 조성물의 한 성분으로 사용되는 금속산화물의 양은 1 - 30 중량%가 바람직하다.

본 발명의 투명 도전막은, 유기 또는 무기 투명 막 형성용 결합제 중에 중공성 탄소 미세섬유와 투명 도전성 금속산화물 분말을 함유하는 코팅 조성물을, 유리나 투명 플라스틱 같은 적절한 기재 상에 도포한 후, 사용한 결합제에 따라 적절한 방법으로 건조 또는 경화시킴으로써 건조 또는 경화시, 결합제는 유기 또는 무기 투명 매트릭스를 형성한다.

조성물의 고형물 총량에 대한 코팅 조성물내의 중공성 탄소 미세섬유와 투명 도전성 금속산화물 분말의 양은, 투명 도전막에 대해 앞서 주어진 양과 동일하다. 즉 코팅조성물은 조성물의 고형물 총량에 대해 0.01 - 1 중량%, 바람직하기로는 0.05 - 0.75 중량%, 더 바람직하기로는 0.1 - 0.5 중량%의 중공성 탄소 미세섬유와 1 - 40 중량%, 바람직하게는 1 - 30 중량%의 투명 도전성 금속산화물 분말을 포함한다.

결합제로는 에컨대, 유기 또는 무기계 투명 폴리머 또는 이들의 전구체와 같이 종래에 도전성 코팅 조성물에 사용되던 유기 또는 무기 결합제가 모두 사용될 수 있다.

유기 결합제는 열가소성이나 열경화성인 것도 가능하고, 자외선이나 전자빔과 같은 방사선에 의해 경화되는 방사선 경화성인 것도 가능하다. 적절한 유기 결합제의 예로는 비닐 수지 (폴리비닐클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 아크릴레이트, 폴리비닐리덴 클로라이드 등), 폴리에스테르, 아크릴산 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리카보네이트, 멜라민 수지, 폴리부티랄, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 단백질성 물질 (젤라틴, 카제인등), 셀룰로오스 폴리머 (셀룰로오스 아세테이트등), 실리콘 폴리머, 및 이들의 전구체 (모노머와 올리고머)가 있다. 이들은 열처리로 용매를 증발시키거나 또는 광선 또는 방사선 처리로 간단히 유기 폴리머 투명 막을 형성한다.

유기계 폴리머 결합제로는, 광선 또는 방사능에 노출시 라디칼 중합으로 경화시킬 수 있는 불포화 화합물로, 비닐기 또는 비닐리덴기를 갖는 모노머, 올리고머, 또는 폴리머가 바람직하다. 모노머의 예로는 스티렌과 메틸스티렌등의 스티렌 유도체, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트등의 유도체, 알릴 아크릴레이트 또는 알릴 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 및 이타콘산이 있다. 바람직한 올리고머 또는 폴리머는 이들 골격에 이중 결합을 가지거나 또는 각 직쇄 골격 말단에 아크릴로일 또는 메타크릴로일기를 갖는다. 이러한 형태의, 라디칼 중합 경화성 결합제는 경도가 높고 내스크래치성이 뛰어나며 투명성이 높은 도전성 막을 형성할 수 있다.

무기계 폴리머 결합제의 예로는 실리카, 산화주석, 산화알루미늄, 및 산화지르코늄과 같은 금속산화물 졸(sol)(이러한 졸들은 금속-산소 결합을 가진 무기 폴리머 형태이다)이 있고, 이외에도 무기계 폴리머 전구체로서 제공되는, 가수분해성 또는 열분해성인 유기인 화합물과 유기붕소 화합물과, 유리실란, 유기티타늄, 유기지르코늄, 유기납, 및 유기-알칼리토금속 화합물과 같은 유기금속 화합물이 있다. 가수분해성 또는 열분해성 유기금속 화합물의 예로는 알콕시드 또는 이의 부분이 수분해될, 아세테이트 같은 저급 카르복실레이트, 및 아세틸아세토네이트 복합체 같은 유기금속 복합체가 있다.

하나 또는 그 이상의 상기 무기폴리머 결합제를 소성하면, 산화물 또는 혼합산화물로부터 형성되는 유리질 무기폴리머 투명막(매트릭스)이 형성될 수 있다. 그 결과 생기는 무기폴리머 매트릭스는 일반적으로 유리질로서 경도가 높고 내스크래치성이 뛰어나고 투명성이 높다.

본 발명에 따른 코팅 조성물은 용매를 사용한다. 그러나 광 또는 방사능에 의해 경화될 수 있는 무기폴리머 결합제를 사용할 때는 실온에서 액체상태인 결합제를 선택함으로써 용매가 없는 코팅 조성물을 형성할 수 있다. 이러한 결합제는 100% 반응성 결합제 시스템을 형성하기 위해 단독 사용되거나 또는 비반응성 액체수지로 희석된다. 그 결과 막을 경화하거나 건조하는 과정에서 용매를 증발시킬 필요가 없어 경화시간이 상당히 단축되고 용매회수 공정이 없어도 된다.

용매를 사용하는 경우 결합제를 용해시킬 수 있는 것이라면 어느 것이라도 무방하다. 사용되는 결합제가 유기성 폴리머 결합제인 경우, 이때 유용한 용매로는, 탄화수소 (톨루엔, 크실렌, 옥탄), 염소화탄화수소 (메틸렌 클로라이드, 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠), 에테르 (디옥산, 메틸셀로솔브), 에테르-알콜 (에톡시 에탄올, 테트라히드로푸란), 에스테르 (메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트), 케톤 (시클로헥산, 메틸에틸케톤), 알콜 (에탄올, 이소프로필 알콜, 페놀, 크레졸), 카르복실산 (아세트산), 아민 (트리메틸아민, 메탄올 아민), 아마이드 (디메틸포름아미드), 황-함유 화합물 (디메틸 술폰시드)가 있다. 사용되는 유기성 폴리머가 친수성일 때, 또는 무기성 폴리머 결합제가 사용되는 때는, 물, 알콜, 또는 아민과 같은 극성용매가 통상 사용된다. 용매의 양은 코팅하기에 적당한 정도를 갖는 코팅 조성물을 얻기에 충분한 정도여야 한다.

코팅 조성물은 상기한 중공성 탄소 미세섬유, 투명 도전성 산화물 분말, 결합제, 및 용매외에도 분산제(계면 활성제), 커플링제, 가교제, 안정화제, 침강방지제(anti-settling agent), 착색제, 전하조정제, 및/또는 윤활제와 같은 첨가제를 포함한다. 이 첨가제들의 종류나 그 사용량은 특별히 한정되지 않는다.

본 발명의 코팅 조성물은, 코팅 조성물 제조에 흔히 사용되는 볼밀, 롤밀, 어트리션밀, 또는 페인트 셰이커와 같은 혼합기에 상기 성분들을 넣고 혼합하여 제조한다.

이 조성물은 바코팅, 스프레이, 롤코팅, 스핀코팅, 디핑, 에어나이프법, 그라비아 프린팅, 및 스크린 프린팅과 같은 공지의 코팅법에 의해 코팅될 수 있다. 기재 종류에는 특별한 제한은 없지만, 유리나 투명 플라스틱과 같은 전기 절연성 및 투명성 기제가 바람직하다.

본 발명의 투명 도전막을 얻기위해, 코팅후 필요하면 습한 상태의 코팅을 열로 건조시키거나 경화시킨다. 가열 조건은 결합제 형태에 따라 적절히 결정할 수 있다. 결합제가 광경화성 또는 방사선 경화성인 경우, 코팅은 광 또는 방사선에 의해 코팅후 즉시 경화된다. 전자빔, 자외선, 엑스선, 및 감마선과 같은 이온화 방사선은 방사선으로서 사용될 수 있다. 방사량은 결합제 종류에 따라 결정된다.

본 발명의 투명 도전막 두께에 대해서는 어떠한 특별한 제한도 없으나, 보통 그 두께는 0.1 - 10 μm , 바람직하게는 0.2 - 5

μm 이다. 도전성 코팅은 총 광 투과도가 70% 이상이고 헤이즈 값이 20% 이하이다. 총 광 투과도가 80% 이상, 특히 85% 이하인 것이 바람직하며, 반면 헤이즈값은 10% 이하인 것이 바람직하다.

비록 본 발명의 도전성 막이 1 중량% 이하의 극소량의 도전성 섬유와 1 - 40중량%로 저농도의 도전성 금속 산화물 분말을 포함한다 하더라도, 그 표면 저항값은 일반적으로 $10^2 - 10^{10} \Omega/\square$ 정도로 낮고 (즉 도전성이 높음) 바람직하게는 $10^2 - 10^8 \Omega/\square$ 범위이다. 여기서 밝힌 표면 저항값 범위는 막 두께가 1 μm 이상인 도전성 막에 대한 것이다. 즉 막 두께에 따라 표면 저항값이 변화하지 않을 정도로 충분히 두꺼운 막에 대한 것이다. (만일 막 두께가 1 μm 이하이면 표면 저항값은 막 두께에 따라 변화한다.)

본 발명의 도전성 막은 특히 투명한 대전 방지층으로서 유용하게 사용된다. 이러한 투명 대전 방지층은 다양한 막, 쉬트, 및 패널의 적어도 일면상에 형성될 수 있다. 대전 방지성이 필요하거나 요구되는 제품으로는 사진필름, 전자사진 매체, 자기기록매체, 및 광학기록매체와 같은 기록매체와, 반도체 부재용 및 전자부품용 충전재가 있다. 더욱이 대전 방지막은 쇼윈도우, 투명 격벽(patition) (특히 클린룸용)에 부착시킬 수도 있고 먼지가 달라붙는 것을 막기 위해 투명한 플라스틱 제품에도 부착시킬 수 있다. 종래의 투명한 대전 방지층에 비해, 본 발명의 투명 도전막에 의해 형성된 대전 방지층은 도전성 재료로서 사용된 탄소 섬유 때문에 열안정성이 더 크며 도전성 재료의 함량이 낮으므로 막의 물성 및 내구성이 개선되어 대전 방지성이 월등히 오래 지속된다.

본 발명의 도전성 막은 대전 방지층으로 사용되는 외에도 디스플레이, 투명 전극, 및 전자 기기의 전자기파 차단막을 위한 기재를 형성하는데도 사용될 수 있다.

실시예

본 발명은 다음의 실시예에 의해 예시된다. 다만 본 발명이 다음의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예에 사용되는 중공성 탄소 미세섬유는 그래파이트 피브릴(Graphite Fibril) BN과 CC라는 상표명으로, 미국의 하이퍼리온 카탈리시스 인터내셔널사(Hyperion Catalysis International, Inc.)에서 판매한다. 그래파이트 피브릴 BN (Graphite Fibril BN, 상표명)은 외경이 0.015 μm (15 nm)이고 내경이 0.005 μm (5 nm)이며 길이가 0.1 - 10 μm (100 - 10,000 nm)인 중공성 섬유로 벌크 상태에서의 부피 저항치는 0.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 그래파이트 피브릴 CC (Graphite Fibril CC, 상표명)는 외경이 0.015 μm (15 nm)이고 내경이 0.005 μm (5 nm)이며 길이는 0.2 - 20 μm (200 - 20,000 nm)인 중공성 섬유로 벌크 상태에서의 부피 저항값은 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

비교를 위해 미쯔비시 케미칼사에서 판매하는, 종래의 탄소계 도전성 재료인 카본 블랙 #3950(CB로 약칭)을 이용하였다.

본 실시예에서는 투명 도전성 금속산화물을 분말로서 안티몬-도핑형 산화주석 분말 (ATO로 약칭)과 주석-도핑형 산화인듐 분말 (ITO로 약칭)을 사용하였다. ATO분말은 미쯔비시 머티어리얼사로부터 T-1이란 상표명으로 구입할 수 있다. T-1™은 평균 일차 입자 직경이 0.02 μm (20 nm)이고 부피 저항값이 1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이다. ITO 분말 역시 미쯔비시 머티어리얼사로부터 구입할 수 있는데 그 일차 입자 직경이 0.03 μm (30 nm)이고 부피 저항값이 0.05 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

각각의 실시예에서 도전성 막의 표면 저항값은 절연-저항 시험기(Toa Denpa제조, 모델 SM8210)를 사용해 상대습도 50%에서 측정하였고, 투명도는 헤이즈 미터(Suga Test Instruments 제조, 직접판독 헤이즈 컴퓨터)로 측정하였다.

실시예 1 그래파이트 피브릴 BN 0.5g과 ATO 분말 66g을, 열가소성 폴리에스테르 수지(도요바에서 제조한 Byron 200) 100g (고형 분말)을 함유하는 메틸에틸케톤 350g 및 시클로헥산은 50g과 혼합하여, 샌드밀에 넣고 4시간동안 분산시켜, 고형물 총량에 대해 그래파이트 피브릴 0.3 중량%와 ATO 분말 39.7 중량%를 함유하는 도전성 코팅 조성물을 제조하였다.

상기 코팅 조성물을 바 코팅기를 이용해 폴리에스테르 필름상에 도포하여 1 μm 두께의 막을 형성하였다. 그 다음 실온에서 건조시켜 폴리에스테르 필름위에 투명 도전막을 형성하였다. 이 투명 도전막은 표면 저항값이 1×10

$9 \Omega/\square$ 이고 총 광투과도가 88% 이며 헤이즈값이 8.5% 이다.

상기 공정에 따라 도전성 코팅 조성물을 제조하고, 그래파이트 피브릴과 ATO 분말의 양을 변화시키거나, 막의 두께를 변화시키거나, 그래파이트 피브릴을 제외시키거나, 또는 흑연 피브릴을 도전성 카본 블랙으로 치환시키거나 하며 이에 따른 투명 도전막을 형성하였다. 투명 도전막의 조성과 그 도전성 및 투명성은 하기 표 1에 나타나 있다.

그래파이트 피브릴 CC™를 사용해 상기 방법대로 수행한 실시예의 결과는 하기 표 2에 나타나 있다.

하기 표 1과 표 2에서 알 수 있는 바와같이 도전성 재료로서 ATO 분말을 단독으로 40 중량% 배합한 경우, 생성되는 투명 막은 사실상 도전성이 없었다. ATO 분말을 55 중량%로 증가시킨 경우에도 도전성은 여전히 낮았다. 중공성 미세섬유 대신 카본 블랙을 사용한 경우에는 막은 검게 되고 투명성을 상실했다. 반면, 본 발명에 따르면, 중공성 탄소 미세섬유를 1 중량% 이하의 양으로 ATO 분말과 혼합한 경우, ATO 분말을 40 중량% 이하로 사용해도 도전성이 높고 투명도가 뛰어난 막을 얻을 수 있었다.

[표1]

시험번호	조 성 (중량%)				두께 (μm)	표면저항 (Ω/?)	투 명 도		
	수지	GF	CB	ATO			투과 (%)	헤이즈	
1	60	0.3	—	39.7	1	1×10 ⁹	88	8.5	T1
2	60	0.8	—	39.2	1	8×10 ⁷	88	8.9	T1
3	60	0.8	—	39.2	5	3×10 ⁸	87	9.9	T1
4	70	0.8	—	29.2	1	2×10 ⁸	88	9.4	T1
5	60	—	—	40	1	> 10 ¹²	86	11	CO
6	45	—	—	55	1	7×10 ¹¹	85	10	CO
7	60	—	1.0	39	1	> 10 ¹²	검게 됨		CO

수지 : 폴리에스테르, GF = 그래파이트 피브릴 BN, CB = 카본 블랙 TI = 본 발명, CO = 대조군

[표2]

시험 번호	조성 (중량%)			두께 (μm)	표면 저항 (Ω/?)	투 명 도		
	수지	GF	ATO			투과 (%)	헤이즈	
1	60	0.1	39.9	1	2×10 ⁹	88	6.4	TI
2	60	0.3	39.7	1	4×10 ⁸	88	6.7	TI
3	60	0.5	39.5	1	2×10 ⁷	88	6.8	TI
4	60	0.5	39.5	0.4	8×10 ⁶	89	5.6	TI
5	60	0.5	39.5	5	9×10 ⁵	88	8.1	TI

수지 : 폴리에스테르, GF = 그래파이트 피브릴 CCTI = 본 발명실시에 2그래파이트 피브릴 CC 0.71 g 과 ITO 분말 42 g 을 아크릴 수지 (간사이 페인트가 제조한 Acrylic 2000) 100 g (고형 분말)을 함유하는, 톨루엔 100 g, 메틸에틸케톤 90 g, 에틸아세테이트 50 g, 및 아세톤 30 g과 혼합하여, 샌드밀 (직경 1 mm의 글래스 비드 사용)에서 4시간 동안 분산시켜, 고형물 총량에 대해 그래파이트 피브릴 0.5 중량% 및 ITO 분말 29.5 중량%를 함유하는 도전성 코팅 조성물을 제조하였다.

바코터를 (bar coater)를 이용해 코팅 조성물을 폴리에스테르 필름상에 도포하여 1 μm 두께의 막을 형성하였다. 다음, 실온에서 이를 건조시켜 폴리에스테르 필름상에 투명 도전막을 형성하였다. 이 막은 표면 저항값이 2 × 10

5 Ω/□ 이고 총 빛 투과도가 86% 이며 헤이즈 값이 4.3% 였다.

그래파이트 피브릴과 ITO 분말 또는 막 두께를 변화시켜가며, 상기 방법에 따라 도전성 코팅 조성물과 투명 도전막을 제조하였다. 투명 도전막의 조성과 그 전도도 및 투명도를 표 3에 보인다. 표 3으로부터, ITO 분말의 양이 거의 1 중량%까지 감소되어도 막의 도전성은 여전히 높은 수준으로 유지됨을 알 수 있다.

[표3]

번호	조성 (중량%)			두께 (μm)	표면 저항 (Ω/?)	투명도		
	수지	GF	ITO			투과 (%)	헤이즈값	
1	70	0.5	29.5	1	2×10 ⁵	86	4.3	TI
2	70	0.9	29.1	1	9×10 ³	84	8.9	TI
3	70	0.9	29.1	5	4×10 ²	82	9.9	TI
4	70	0.05	29.95	1	8×10 ⁹	86	4.2	TI
5	97.5	0.9	1.6	1	7×10 ⁴	84	9.4	TI

수지 : 아크릴 수지, GF = 그래파이트 피브릴 CC, TI = 본 발명실시에 3그래파이트 피브릴 BN 0.77 g과 ATO 분말 49 g을 증류수 150 g과 혼합하여 5시간 동안 샌드밀에서 (직경 1 mm의 글래스비드를 사용) 분산시켰다. 그 결과 생성되는 섬유/분말 분산액을, 온도를 45℃로 유지하면서 7.5 중량%의 젤라틴 수용액 (고형 분말 100 g) 1333 g에 첨가하여, 고형물 총량에 대하여 그래파이트 피브릴 0.5 중량%과 ATO 분말 34.5 중량%가 함유된 도전성 코팅 조성물을 제조하였다.

바코터를 사용해 상기 코팅 조성물을 폴리에스테르 필름상에 도포하여 0.2 μm 두께의 막을 형성하였다. 다음, 실온에서 이를 건조시켜 폴리에스테르 필름상에 위쪽에 투명 도전막을 형성시켰다. 이 막은 표면 저항값이 5 × 10

⁸ Ω/\square 이고 총 광 투과도가 89%이며 헤이즈 값이 3.6% 이었다.

그래파이트 피브릴과 ATO 분말 또는 막 두께를 변화시키거나, 또는 그래파이트 피브릴을 제외시킨 후, 상기 방법에 따라 도전성 코팅 조성물과 투명 도전막을 형성시켰다. 투명 도전막의 조성과 그 전도도 및 투명도를 표 4에서 보인다.

[표4]

시험번호	조성 (중량%)			두께 (μm)	표면 저항($\Omega/?$)	투명도		
	결합제	GF	ATO			투과(%)	헤이즈값	
1	65	0.5	34.5	0.2	5×10^8	89	3.6	TI
2	65	0.5	34.5	0.6	9×10^7	89	3.8	TI
3	65	-	35	0.6	$> 10^{12}$	89	3.7	CO

결합제 = 젤라틴, GF = 그래파이트 피브릴 BNTI = 본 발명, CO = 대조군실시에 4 그래파이트 피브릴 CC 0.06 g과 ATO 분말 25 g을 UV 경화성 아크릴 수지(INC-200R, 니혼 가야쿠 제조) 100 g에 실시예 1에서와 동일한 방법으로 분산시켜, 고형물 총량에 대하여 그래파이트 피브릴 0.05 중량%와 ATO 분말 19.95 중량%를 포함하는 도전성 코팅 조성물을 얻었다.

상기 조성물을 스핀 코팅을 이용해 폴리카르보네이트 필름상에 도포하여 2 μm 두께의 막을 형성하였다. 그 다음, 고압수증기랩프에서 나오는 자외선 조사로 코팅 막을 경화시켜, 폴리카르보네이트 필름상에 투명 도전막을 형성하였다. 이렇게 만들어진 막은 표면 저항값이 8×10

⁹ Ω/\square 이고 총 광 투과도가 91%이며 헤이즈 값이 2.4% 이었다.

그래파이트 피브릴과 ATO 분말 또는 막 두께를 변화시키거나, 또는 그래파이트 피브릴을 제외시킨 후, 상기 방법에 따라 도전성 코팅 조성물과 투명 도전막을 형성하였다. 투명 도전막의 조성과 그 전도도 및 투명도를 표 5에 나타나 있다. 헤이즈 값이 특히 낮아 투명도가 뛰어난 도전성 막을 얻었다.

[표5]

시험번호	조성 (중량%)			두께 (μm)	표면 저항($\Omega/?$)	투명도		
	수지	GF	ATO			투과(%)	헤이즈값	
1	80	0.05	19.95	2	8×10^9	91	2.4	TI
2	95	0.2	4.8	2	4×10^8	89	2.9	TI
3	97	0.8	2.2	2	9×10^6	88	3.2	TI
4	60	-	40	2	$> 10^{12}$	87	3.1	CO
5	99.2	0.2	-	2	1×10^{11}	87	3.2	CO

수지 = UV-경화성 아크릴 수지, GF = 그래파이트 피브릴 CCTI = 본 발명, CO = 대조군실시에 5 그래파이트 피브릴 CC 0.13 g과 ATO 분말 25 g을 증류수 150 g과 혼합하여 5시간동안 샌드밀 (직경 1 mm의 글래스비드 사용)에서 분산시켰다. 그 결과 생성되는 섬유/분말 분산액에, 교반하에 메탄올 1200 g을 가하고, 에틸 실리케이트 (실리콘 테트라에톡사이드) 345 g을 가하였다. 상기 분산액을 질산을 사용해 pH 2로 산성화하여 에틸 실리케이트를 부분 가수분해 하여 도전성 코팅 조성물을 얻었다.

상기 조성물은 고형물 총량에 대하여, 부분 가수분해된 에틸 실리케이트를 SiO_2 로서 80 중량%, 그래파이트 피브릴 0.1 중량%, ATO 분말 19.9 중량%를 포함하고 있었다.

상기 코팅 조성물을 스핀 코팅법으로 유리판상에 도포하고 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨 다음 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여, 유리판상에 형성된 0.2 μm 두께의 투명 도전막을 형성하였다. 이렇게 형성된 상기 막은 표면 저항값이 3×10

⁹ Ω/\square 이고 총 광 투과도가 92%이며 헤이즈 값이 1.9% 이었다. 무기 매트릭스를 이용해 높은 투명성을 가진 도전성 막을 얻었다.

산업상이용가능성

본 발명에 따르면, 0.01 - 1 중량%의 극소량의 중공성 탄소 미세섬유를 1 - 40 중량%의 투명 도전성 금속산화물 분말과 함께 결합제중에 분산시켜 도료화 하는데 있어서, 탄소 섬유가 포함됨에도 불구하고 소량의 금속산화물 분말을 이용해 투명성을 유지하면서도 높은 도전성을 가진 투명 도전막을 얻을 수 있다. 본 발명의 투명 도전막은 소량의 도전성 재료를 사

용하므로, 경제성이 뛰어나고 다량의 분말을 포함하는데서 오는 막의 강도 저하와 부착성 저하를 방지할 수 있다. 따라서, 저렴한 비용으로 고성능의 투명 도전막을 제공하는 것이 가능하다. 본 발명의 투명 도전막은 대전 방지층으로서의 다양한 용도로 이용할 수 있다.

(57)청구의 범위

청구항1

유기 또는 무기 투명 매트릭스를 포함하는 투명 도전막에 있어서, 0.01 - 1중량%의 중공성 탄소 미세섬유 및 1 - 40 중량%의 일차 입자 직경이 0.5 μm 이하인 투명 도전성 금속산화물 분말이 유기 또는 무기의 투명 매트릭스중에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전막.

청구항2

제 1항에 있어서, 상기 탄소 미세섬유는 외경이 3.5 - 70 nm이고 어스펙트비가 5 이상임을 특징으로 하는 투명 도전막.

청구항3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 투명 도전성 금속산화물은 산화주석, 안티몬-주석 혼합산화물, 주석-인듐 혼합산화물, 산화아연, 알루미늄-도핑형 산화아연, 산화티탄, 산화텅스텐, 산화몰리브덴, 및 산화바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것으로서, 평균 일차 입자경이 0.2 μm 이하이고 100 kg/cm² 압력하에서 측정된 부피 저항값이 10

$7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하임을 특징으로 하는 투명 도전막.

청구항4

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, 상기 매트릭스는 광경화성 또는 방사선 경화성 유기 폴리머인 것을 특징으로 하는 투명 도전막.

청구항5

투명 도전막 형성용 코팅 조성물에 있어서, 유기 또는 무기 투명 막을 형성할 수 있는 결합제, 조성물의 고형물 총량에 대하여 0.01 - 0.1 중량%의 중공성 탄소 미세섬유, 및 조성물의 고형물 총량에 대하여 1 - 40 중량%의 평균 일차 입자경이 0.5 μm 이하인 투명 도전성 금속산화물 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항6

제 5항에 있어서, 상기 탄소 미세섬유는 외경이 3.5 - 70 nm이고 어스펙트비가 5이상인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항7

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 투명 도전성 금속산화물 분말은, 산화주석, 안티몬-주석 혼합산화물, 주석-인듐 혼합산화물, 산화아연, 알루미늄-도핑형 산화아연, 산화티탄, 산화텅스텐, 산화몰리브덴, 및 산화바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 또한 그 평균 일차 입자경이 0.2 μm 이하이고 100 kg/cm²의 압력하에서 측정된 부피 저항값이 10

$7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하임을 특징으로 하는 조성물.

청구항8

제 1항 내지 제 4항중 어느 한 항의 투명 도전막으로부터 만들어지는 투명 대전방지층.

청구항9

제 7항의 투명 대전방지층을 적어도 일표면상에 가지는 투명한 유기 또는 무기의, 막, 쉬트, 또는 패널.